

# 纳米铁酸盐光催化剂的制备及其在废水处理中的应用综述

江传锐<sup>1,2,3</sup>, 虢清伟<sup>1</sup>, 卓琼芳<sup>1</sup>, 易 皓<sup>1</sup>, 许振成<sup>1</sup>

(1. 环境保护部 华南环境科学研究所, 广东 广州 510655; 2. 中国科学院 广州地球化学研究所, 广东 广州 510640; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

[摘要] 概括了纳米铁酸盐(以 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 和 $\text{BiFeO}_3$ 为代表)光催化剂的制备方法;综述了其在废水处理中的应用现状;讨论了催化反应中铁酸盐的特性及工艺条件(初始反应pH、初始污染物浓度、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的加入等)对有机污染物降解率的影响;介绍了光助-类Fenton氧化反应的机理;对纳米铁酸盐在废水处理应用中存在的问题进行了总结,并对今后的研究方向进行了展望。

[关键词] 纳米铁酸盐;光催化剂;铁酸锌;铁酸铋;芬顿氧化;废水处理

[中图分类号] X703.1 [文献标志码] A [文章编号] 1006-1878(2015)01-0027-07

## Review on Preparation of Nano Ferrite Photocatalyst and Its Application in Wastewater Treatment

Jiang Chuanrui<sup>1,2,3</sup>, Guo Qingwei<sup>1</sup>, Zhuo Qiongfang<sup>1</sup>, Yi Hao<sup>1</sup>, Xu Zhencheng<sup>1</sup>

(1. South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection, Guangzhou Guangdong 510655, China; 2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou Guangdong 510640, China; 3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** In this paper, the preparation method for photocatalyst nano ferrite (represented by  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{BiFeO}_3$ ) and its application in wastewater treatment are reviewed. The catalytic characteristics of ferrite are studied and the effects of process conditions on the degradation rate of organic pollutants are discussed, such as initial reaction pH, initial pollutants concentration,  $\text{H}_2\text{O}_2$  addition, and so on. The reaction mechanism of photo Fenton-like oxidation is introduced. Finally, the problems in application of nano ferrite in wastewater treatment are summarized and the development directions are proposed.

**Key words:** nano ferrite; photocatalyst; zinc ferrite; bismuth ferrite; Fenton oxidation; wastewater treatment

1964年, Eisenhauer<sup>[1]</sup>首次将Fenton试剂用于苯酚和烷基苯废水的处理;1972年, Fujishima等<sup>[2]</sup>发现,在光电池中光辐射 $\text{TiO}_2$ 可持续发生水的氧化还原反应,从而开启了光催化氧化应用于水处理的研究;1976年, Carey等<sup>[3]</sup>在印制电路板生产废水的光催化处理领域进行了开拓性的研究。自此,以自由基为主要氧化剂的光催化与Fenton氧化技术,成为降解废水中有机污染物研究领域的热点。在光催化研究中,以 $\text{TiO}_2$ 作为催化剂的研究最为广泛,但 $\text{TiO}_2$ 禁带宽度较大,只能吸收利用太阳光中的部分紫外光,因而限制了其实际应用<sup>[4]</sup>;而传统的Fenton氧化技术因pH适用范围窄、铁离子流失造成

二次污染等缺点<sup>[5]</sup>,在实际应用中难以推广。

纳米铁酸盐具有半导体光催化剂的性能,且带隙宽度较窄(约2.0 eV),可更好地利用可见光;同时,还能与双氧水构成类Fenton氧化体系。在光照条件下引发光催化氧化与类Fenton氧化的协同反应,从而克服单一光催化反应中光生空穴与光生电

[收稿日期] 2014-06-20; [修订日期] 2014-10-27。

[作者简介] 江传锐(1984—),男,博士生,电话 18902398469,电邮 [jiang.cr@hotmail.com](mailto:jiang.cr@hotmail.com)。联系人:许振成,电话 020-82790936,电邮 [xuzhencheng@scies.org](mailto:xuzhencheng@scies.org)。

[基金项目] 国家水体污染与治理科技重大专项(2012ZX07211-003)。

子快速复合以及传统Fenton氧化中铁离子流失而导致催化效率低的缺点。

本文概括了纳米铁酸盐(以 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 和 $\text{BiFeO}_3$ 为代表)光催化剂的制备方法,综述了其在废水处理中的应用现状,介绍了光助-类Fenton氧化反应的机理,并对今后的研究方向进行了展望。

## 1 铁酸盐的制备

铁酸盐是一类以氧化铁和其他铁族(或稀土)金属氧化物为主要成分的复合金属氧化物,它具有与天然矿石镁铝尖晶石同型的晶体结构,属立方晶系。尖晶石铁酸盐纳米材料具有良好的催化、磁学、磁光、吸波性能以及化学性质稳定性、成本低廉、制备工艺简单等特点,广泛应用于环境催化、催化合成、信息储存、航天、自动控制、医药生物等诸多领域<sup>[6-7]</sup>。铁酸盐纳米材料的制备工艺较多,有水热法<sup>[8-11]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[12-13]</sup>、微波辅助水热法<sup>[14]</sup>、微波辅助溶胶-凝胶法<sup>[15]</sup>、反相乳液法<sup>[16]</sup>、共沉淀法<sup>[17-18]</sup>等。其中,在环境催化研究中,水热法和溶胶-凝胶法较为常见。

### 1.1 水热法

水热法是19世纪中叶地质学家模拟自然界成矿作用,在密封的水溶剂体系中,于一定温度和压强下,使原料混合物发生反应,制取目标产物的一种方法。自1982年开始制备超微细粉材料以来,水热法因其独特的潜质逐渐受到重视。

Zhang等<sup>[19]</sup>以 $\text{ZnSO}_4$ 和 $\text{FeCl}_3$ 为主原料,以十二烷基硫酸钠为分散剂、 $\text{NaOH}$ 为沉淀剂,在130℃下水热反应15 h,制备出粒径在5~15 nm范围均匀分布的纳米 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 。李顺等<sup>[20]</sup>以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 为主原料,以 $\text{KOH}$ 为沉淀剂、 $\text{KNO}_3$ 为矿化剂,制备出一系列粒径小于300 nm、具有可见光响应的 $\text{BiFeO}_3$ 。同样以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 为原料,Huo等<sup>[21]</sup>在水热过程中加入柠檬酸作为螯合剂,制备出具有中空微观形貌的 $\text{BiFeO}_3$ 。Jiang等<sup>[22]</sup>通过XRD和SEM等表征分析手段考察了水热反应过程中分散剂、矿化剂及溶剂对 $\text{BiFeO}_3$ 微观形貌和晶体结构的影响。研究结果表明:分散剂聚乙二醇的加入不利于 $\text{BiFeO}_3$ 结晶;而矿化剂 $\text{KNO}_3$ 的加入会改变 $\text{BiFeO}_3$ 晶体的定向生长,使得(110)晶面强于(012)晶面;用乙醇替代纯水作溶剂,物相中多出了 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 与Bi,使得试样不再是纯相的 $\text{BiFeO}_3$ 。在影响合成的众多因素中,pH的影响尤

为关键。阎鑫等<sup>[23]</sup>考察了pH对水热合成 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 的晶体成型的影响。实验结果表明,在 $\text{pH} < 11$ 时不能有效合成 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 晶体,在 $\text{pH}=11\sim 12$ 时可得到纯相的 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 晶体。

水热法制备的铁酸盐粉末具有晶粒发育完整、粒径小、分布均匀、颗粒团聚较轻、容易得到符合条件的化学计量比例的化合物等优点。但水热法也有其缺点:反应需在密闭容器中进行,无法观察晶体的生长过程,不直观;对设备要求高,需要耐高温高压的钢材及耐腐蚀的内衬,反应釜较昂贵,投资较大;技术难度大,温度、压力需严格控制;安全性能差。

### 1.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是为解决高温固相反应中反应物之间扩散和组成的均匀性问题而发展起来的一种方法。其原理是将原料溶解于溶剂中,经水解、聚合等化学反应生成溶胶,进而生成具有一定空间结构的凝胶,再经干燥等热处理后得到产物。

Gong等<sup>[24]</sup>以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 为原料、以冰醋酸和乙二醇甲醚为助剂,加热生成溶胶,制备出粒径分布在50~100 nm的 $\text{BiFeO}_3$ 。Xian等<sup>[25]</sup>同样以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 为原料,但在助剂上选用了乙二胺四乙酸和单体丙烯酰胺(ACM)、双体丙烯酰胺(Bis),并通过调节两种丙烯酰胺的摩尔比控制 $\text{BiFeO}_3$ 的粒径。表征结果显示,随 $n(\text{Bis})/n(\text{ACM})$ 的增大, $\text{BiFeO}_3$ 的粒径减小,当 $n(\text{Bis})/n(\text{ACM})$ 从0增至0.04,0.14,0.20时,产物粒径从110 nm减至95,70,52 nm。王丽等<sup>[26]</sup>以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 为主要原料,以聚乙烯醇水溶液为溶剂,加热脱水后得干燥的凝胶,于450℃进行热处理,得到了尖晶石结构的晶体,没有杂相,晶粒尺寸为20 nm,晶格常数为0.843 8 nm。

溶胶-凝胶法具有化学均匀性好、纯度高、粒径小、反应易控制、合成温度低、可容纳不溶性组分或不沉淀性组分等优点,缺点是材料烧结性差、干燥收缩性大等。

### 1.3 其他方法

微乳液法是近几年发展起来的制备材料的新方法。Anwar等<sup>[27]</sup>以 $\text{Tb}_4\text{O}_7$ 、 $\text{BiCl}_3$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、溴化十六烷基三甲铵及35%(w)的氨水为原料,通过微乳技术制备出斜方六面体晶型的Tb掺杂 $\text{BiFeO}_3$ ,晶粒尺寸为30~47 nm,晶包体积为0.182 66 nm<sup>3</sup>,颗粒粒径为80~120 nm,饱和磁化强度为0.669 1

emu/g。

在水热法的基础上,引入微波辅助,可大幅缩短水热反应时间。研究人员把通过沉淀得到的 $\text{BiFeO}_3$ 前体放入具有微波及温控功能的化学反应箱内,于160~200 °C下微波-水热反应20~60 min,制备出分布均匀、具有较高结晶度的 $\text{BiFeO}_3$ <sup>[28-31]</sup>。其中,Zheng等<sup>[30]</sup>还发现,在 $\text{BiFeO}_3$ 自组装过程中首先形成岩石片结构,进而组成蚌壳状结构。

对于传统的溶胶-凝胶法,研究人员也进行了探索改进。Rusevova等<sup>[32]</sup>以柠檬酸为助剂,在溶胶-凝胶法的基础上制备出晶粒尺寸为60~70 nm、产物比表面积分别为5.2 m<sup>2</sup>/g和3.2 m<sup>2</sup>/g的 $\text{LaFeO}_3$ 和 $\text{BiFeO}_3$ 。Rojas-George等<sup>[33]</sup>同样以柠檬酸辅助溶胶-凝胶法制备出晶粒尺寸为30~200 nm的Ba掺杂 $\text{BiFeO}_3$ 。Soltani等<sup>[34]</sup>引入超声辅助处理技术,将溶胶形成时间由60 min缩短至5 min。

Raeisi Shahraki等<sup>[18]</sup>以氯化锌和氯化铁为锌源及铁源,NaOH为沉淀剂,用共沉淀法制备出 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,无需进行后续煅烧处理,得到晶粒尺寸为5~10 nm的反尖晶石型 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,并考察了共沉淀温度(20~80 °C)对产物结构及磁性的影响。实验结果表明,温度为40 °C时,试样的磁性最大,饱和磁化强度为7.3 emu/g。

## 2 废水处理应用

### 2.1 光催化氧化

铁酸盐可作为半导体光催化剂,在光激发下对废水中的有机物进行氧化降解。此类应用研究主要围绕催化剂的改进和反应条件的优化两方面展开。

#### 2.1.1 催化剂的改进

改进催化剂以提高其活性的研究主要是从催化剂的微观特性及催化剂的修饰两方面着手。

研究发现<sup>[25,35-36]</sup>,利用 $\text{BiFeO}_3$ 光催化降解甲基橙、甲基蓝废水时, $\text{BiFeO}_3$ 的催化活性随粒径的减小而增强,这是因为:随催化材料粒径的减小,比表面积增加,能为催化反应提供更多可利用的表面活性位;另一方面,粒径减小有利于光生电子-空穴对更有效地分布于材料表面,减少分离过程中复合的几率,从而提高催化活性。

Zhu等<sup>[31]</sup>对比了钙钛矿和软磁矿两种晶型的 $\text{BiFeO}_3$ 对溶液中罗丹明B的光催化降解效果,发现软磁矿型 $\text{BiFeO}_3$ 优于钙钛矿晶型 $\text{BiFeO}_3$ ,其原因除了软磁矿型 $\text{BiFeO}_3$ 具有更小的平均粒径外,也与软

磁矿型 $\text{BiFeO}_3$ 独特的六方晶型结构有关,此种晶体结构存在氧空位,而氧空位的存在有利于光生电子和空穴的分离,从而提高光催化活性。

除了通过粒径与晶型等微观特性调控铁酸盐的催化活性外,催化剂的表面修饰和元素掺杂也是改进催化剂性能的重要手段。An等<sup>[37]</sup>用乙二醇四乙酸与 $\text{BiFeO}_3$ 搅拌反应0.5 h,制备出 $\text{BiFeO}_3$ -EDTA,并用其与双氧水组成的催化体系降解溶液中的甲基紫。实验结果表明,用EDTA修饰后的催化体系对甲基紫的降解速率常数由原来的 $1.01 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 提升至 $1.30 \text{ min}^{-1}$ 。Guo等<sup>[38]</sup>考察了 $\text{Gd}^{3+}$ 掺杂量对 $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ 催化降解罗丹明B性能的影响。实验结果表明:当掺杂量 $x$ 由0增至0.10时,催化性能提高;而当 $x$ 由0.10增至0.15时,催化性能反而下降。Gong等<sup>[24]</sup>制备了以 $\text{BiFeO}_3$ 为核、 $\text{Ce-TiO}_2$ 为壳的复合材料,用于光催化降解甲基橙,发现在 $\text{BiFeO}_3$ 与 $\text{TiO}_2$ 的摩尔比为1:2、Ce的掺杂量为1%(摩尔分数)时,催化剂表现出最优的性能。

#### 2.1.2 反应条件的优化

光源种类对铁酸盐的催化活性有较明显的影响。王岩玲等<sup>[39]</sup>以氙灯为光源,利用 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 对溶液中的甲基橙进行可见光催化降解,当初始甲基橙质量浓度为10 mg/L、 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 用量为2.0 g/L、光催化反应90 min时,甲基橙降解率可达90%以上。Xian等<sup>[25]</sup>对比了紫外光和可见光照射下 $\text{BiFeO}_3$ 对甲基橙的降解效果,紫外光照射下 $\text{BiFeO}_3$ 对甲基橙的降解率比可见光照射下的高出30%。陈婷立<sup>[40]</sup>用 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 降解溶液中的亚甲基蓝,使用氙灯进行照射时,10 min时的降解率仅为5.61%,50 min时也仅达到22.02%,说明纳米 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 粉体在可见光照射下的催化活性较差,但也可说明其具有较好的耐光性和稳定性;使用汞灯照射时,亚甲基蓝快速发生降解,50 min时降解率为89.43%,明显优于可见光。

反应pH是影响铁酸盐催化活性的重要因素。Wang等<sup>[41]</sup>考察了pH(0.5~12.5)对 $\text{BiFeO}_3$ 光催化降解罗丹明B的影响,当pH=0.5时,反应速率常数( $k$ )为 $0.069 \text{ min}^{-1}$ ;随pH的增大, $k$ 值逐渐减小;当pH=12.5时, $k=0.013 \text{ min}^{-1}$ ;并推断pH对反应速率的影响是由于pH影响了罗丹明B在催化剂表面的吸附分布。当pH较小(酸性)时,催化剂表面聚集的正电荷有利于纳米粒子的分散和后续的光化学反应;而当pH较大(碱性)时,催化剂表面的负电荷更适于罗丹明B的吸附,从而导致催化剂表面的活

性位被占据,不利于光反应的进行。Rusevova等<sup>[32]</sup>在用BiFeO<sub>3</sub>和LaFeO<sub>3</sub>与双氧水组成催化体系降解苯酚溶液的研究中,同样得到pH低时有利于提高反应速率的结论。

目标物的初始浓度也是影响催化反应效率的因素之一。县涛等<sup>[36]</sup>以BiFeO<sub>3</sub>为催化剂,考察了初始甲基橙浓度对其光催化降解率的影响,发现随初始甲基橙浓度的升高,降解率先有所增加,然后逐渐下降;在有机物浓度较低时,光催化反应速率与有机物浓度近似成正比关系,因此在相同时间内有机物的降解率随其浓度的增加而增大;但当有机物浓度过高时,溶液的透光率下降,造成参与光催化反应的有效光子数减少,同时催化剂表面会因吸附过量的有机物分子而使其活性位减少,导致降解率下降。

催化剂使用次数对降解效果也有影响,循环使用时的稳定性是评价铁酸盐催化剂性能的一个重要因素。Huo等<sup>[21]</sup>制备了具有磁性、利于循环使用的BiFeO<sub>3</sub>,并用于光催化降解溶液中的甲基蓝,BiFeO<sub>3</sub>循环使用5次的光催化降解率均在80%~85%范围内;XRD表征结果显示,BiFeO<sub>3</sub>在5次反应后仍保持了晶型结构的稳定,这也解释了催化剂具有较高催化稳定性的现象。

## 2.2 光助-类Fenton氧化

纳米铁酸盐的光助-类Fenton氧化是在Fenton反应的基础上引入紫外光或可见光照射,并以半导体铁酸盐替代传统均相Fenton试剂中的二价铁盐。该方法结合了光催化与Fenton氧化反应,具有协同效应,以具有强氧化能力的·OH为主要氧化活性物,降解废水中的有机物。光助-类Fenton氧化体系的·OH产生示意图见图1<sup>[42]</sup>。

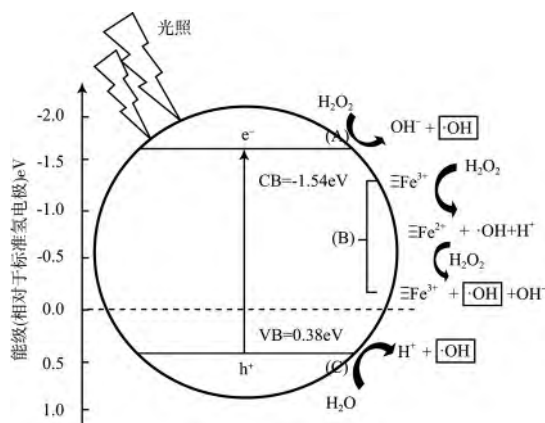
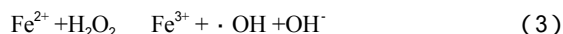
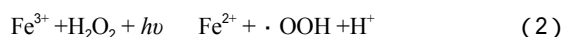


图1 光助-类Fenton氧化体系的·OH产生示意图  
VB 价带; CB 导带; e<sup>-</sup> 导带电子; h<sup>+</sup> 价带空穴

铁酸盐的光助-类Fenton氧化反应机理见式(1)~(5)。体系中的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>存在三重作用。1)·OH激发剂,如式(1)~(4)所示,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>在光照条件下的自分解、与铁离子的互相作用及光生电子的还原作用,都可产生·OH<sup>[43-45]</sup>。2)光生电子捕获剂,如式(4)所示,减少了铁酸盐表面的电子-空穴对的复合几率,延长了光生空穴的停留时间,从而加强了对目标物的光催化效能<sup>[46-47]</sup>。1)和2)都对目标反应起正作用,有利于目标物的催化降解。3)·OH捕获剂,如式(5)所示,降低了·OH与目标污染物的作用几率,从而减弱了对目标污染物的光催化效果,起负作用<sup>[43,47]</sup>。这3种作用间存在竞争关系,当H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>达到一定浓度时,负作用大于正作用,对目标污染物的降解效果变差。



刘亚子等<sup>[48]</sup>对比了光照条件下BiFeO<sub>3</sub>与H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-BiFeO<sub>3</sub>两种体系对甲基紫溶液的降解效果,发现添加H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>后,降解率提高了24%。Jiang等<sup>[22]</sup>对比了可见光条件下H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-BiFeO<sub>3</sub>和BiFeO<sub>3</sub>以及避光条件下H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-BiFeO<sub>3</sub> 3种催化体系对罗丹明B溶液的降解效果,三者对罗丹明B的降解率分别为90.5%,5.0%,15.8%,证明了由光照、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和BiFeO<sub>3</sub>组成的催化体系具有协同作用,对污染物的降解效果优于单一光催化和Fenton氧化体系。

## 3 结语与展望

纳米铁酸盐作为一种新型的光催化剂,在紫外光和可见光照射下均具有光催化性能,并通过加入双氧水可构成类Fenton氧化体系。类Fenton氧化与光催化的协同作用可提高催化剂对目标污染物的催化降解性能。

虽然研究提示了铁酸盐的催化性能,但仍存在一些问题亟待解决。

a)光催化机理有待进一步深入研究。纳米铁酸盐光催化反应机理的研究还处于推测阶段,特别是对于加入双氧水构成的光助-类Fenton氧化协同反应体系。只有通过不断地实验验证和实践,明确催化机理,才能使这类新型光催化剂实用化。

b)光催化量子效率不高。纳米铁酸盐虽具有

可见光响应,但在可见光区的催化能力仍然偏低。因此,对已有催化剂进行修饰改性将成为一个重要的研究方向。

c)目前,投放市场的光催化产品大多以纳米 $\text{TiO}_2$ 为主,应用于染料敏化太阳能电池、自洁净玻璃及空气净化器等方面。相比之下,纳米铁酸盐催化剂还没有成熟的应用,距离产业化还有很长的一段路要走。可借鉴纳米 $\text{TiO}_2$ 的发展应用模式来扩展纳米铁酸盐光催化剂的应用范围。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Eisenhauer H R. Oxidation of Phenolic Wastes [J]. J WPCF, 1964, 36(9) : 1116 - 1128.
- [ 2 ] Fujishima Akira, Honda Kenichi. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 238(5338) : 37 - 38.
- [ 3 ] Carey J H, Lawrence J, Tosine H M. Photodechlorination of PCB's in the Presence of Titanium Dioxide in Aqueous Suspensions[J]. Bull Environ Contam Toxicol, 1976, 16(6) : 697-701.
- [ 4 ] Wang Ying, Wang Yan, Meng Yanling, et al. A Highly Efficient Visible-Light-Activated Photocatalyst Based on Bismuth- and Sulfur-Codoped  $\text{TiO}_2$  [J]. J Phys Chem C, 2008, 112(17) : 6620 - 6626.
- [ 5 ] Caudo S, Centi G, Genovese C, et al. Homogeneous versus Heterogeneous Catalytic Reactions to Eliminate Organics from Waste Water Using  $\text{H}_2\text{O}_2$  [J]. Top Catal, 2006, 40(1/2/3/4) : 207 - 219.
- [ 6 ] Liu Chung Wen, Lin Cheng Hsiung, Fu Yen Pei. Characterization of Mn-Zn Ferrite Prepared by a Hydrothermal Process from Used Dry Batteries and Waste Steel Pickling Liquor[J]. J Am Ceram Soc, 2007, 90(10) : 3349 - 3352.
- [ 7 ] Yang Ji, Peng Juan, Liu Kaicheng, et al. Synthesis of Ferrites Obtained from Heavy Metal Solutions Using Wet Method[J]. J Hazard Mater, 2007, 143(1/2) : 379 - 385.
- [ 8 ] Hemeda O M, Mostafa N Y, Abd Elkader O H, et al. Solubility Limits in Mn-Mg Ferrites System under Hydrothermal Conditions[J]. J Magn Magn Mater, 2014, 364 : 39 - 46.
- [ 9 ] Xia Ailin, Zuo Conghua, Chen Lu, et al. Hexagonal  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  Ferrites : Hydrothermal Synthesis and Their Sintering Properties[J]. J Magn Magn Mater, 2013, 332 : 186 - 191.
- [ 10 ] Köseoglu Y, Alan F, Tan M, et al. Low Temperature Hydrothermal Synthesis and Characterization of Mn Doped Cobalt Ferrite Nanoparticles[J]. Ceram Int, 2012, 38(5) : 3625 - 3634.
- [ 11 ] Mukherjee K, Majumder S B. Promising Methane-sensing Characteristics of Hydrothermal Synthesized Magnesium Zinc Ferrite Hollow Spheres[J]. Scripta Mater, 2012, 67(6) : 617 - 620.
- [ 12 ] Wu Shen, Sun Aizhi, Xu Wenhua, et al. Iron-Based Soft Magnetic Composites with Mn-Zn Ferrite Nanoparticles Coating Obtained by Sol-Gel Method [J]. J Magn Magn Mater, 2012, 324(22) : 3899 - 3905.
- [ 13 ] Li Lezhong, Peng Long, Li Yuanxun, et al. Structure and Magnetic Properties of Co-Substituted NiZn Ferrite Thin Films Synthesized by the Sol-Gel Process [J]. J Magn Magn Mater, 2012, 324(1) : 60 - 62.
- [ 14 ] Liu Zhangsheng, Wu Biantao, Zhu Yabo. Microwave Hydrothermal Synthesis of  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  Crystals with Visible Light Photocatalytic Activity[J]. Mater Chem Phys, 2012, 135(2/3) : 474 - 478.
- [ 15 ] Ding Chuan, Yin Wenhui, Cao Liangliang, et al. Synthesis of Manganese-Zinc Ferrite Nanopowders Prepared by a Microwave-assisted Auto-Combustion Method : Influence of Sol-Gel Chemistry on Microstructure [J]. Mater Sci Semicond Process, 2014, 23 : 50 - 57.
- [ 16 ] Ali R, Mahmood A, Khan M A, et al. Impacts of Ni-Co Substitution on the Structural, Magnetic and Dielectric Properties of Magnesium Nano-Ferrites Fabricated by Micro-Emulsion Method[J]. J Alloys Compd, 2014, 584 : 363 - 368.
- [ 17 ] Liu J R, Hong R Y, Feng W G, et al. Large-Scale Production of Strontium Ferrite by Molten-Salt-Assisted Coprecipitation[J]. Powder Technol, 2014, 262 : 142 - 149.
- [ 18 ] Raeisi Shahraki R, Ebrahimi M, Seyyed Ebrahimi S A, et al. Structural Characterization and Magnetic Properties of Superparamagnetic Zinc Ferrite Nanoparticles Synthesized by the Coprecipitation Method[J]. J Magn Magn Mater, 2012, 324(22) : 3762 - 3765.
- [ 19 ] Zhang Guoying, Sun Yaqiu, Gao Dongzhao, et al. Quasi-Cube  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  Nanocrystals : Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Activity with  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25) as Nanocomposite[J]. Mater Res Bull, 2010, 45(7) : 755 - 760.

- [20] 李顺, 林元华, 张波萍, 等. 铁酸铋粉体: 硝酸钾辅助水热合成的形貌调控及可见光催化性能[J]. 无机化学学报, 2010, 26(3): 495 - 499.
- [21] Huo Yuning, Jin Yi, Zhang Ya. Citric Acid Assisted Solvothermal Synthesis of BiFeO<sub>3</sub> Microspheres with High Visible-light Photocatalytic Activity[J]. J Mol Catal A: Chem, 2010, 331(1/2): 15 - 20.
- [22] Jiang Jizhou, Zou Jing, Anjum M N, et al. Synthesis and Characterization of Wafer-like BiFeO<sub>3</sub> with Efficient Catalytic Activity[J]. Solid State Sci, 2011, 13(9): 1779 - 1785.
- [23] 阎鑫, 胡小玲, 岳红, 等. 纳米铁酸铋的水热合成[J]. 化学通报, 2002, 65(9): 623 - 626.
- [24] Gong Lixiu, Zhou Zhufa, Wang Shumei, et al. Preparation and Characterization of BiFeO<sub>3</sub>@Ce-Doped TiO<sub>2</sub> Core-Shell Structured Nanocomposites[J]. Mater Sci Semicond Process, 2013, 16(2): 288 - 294.
- [25] Xian T, Yang H, Dai J F, et al. Photocatalytic Properties of BiFeO<sub>3</sub> Nanoparticles with Different Sizes[J]. Mater Lett, 2011, 65(11): 1573 - 1575.
- [26] 王丽, 周庆国, 孙建荣, 等. 高能球磨法和溶胶-凝胶法制备的Zn铁氧体纳米颗粒的穆斯堡尔谱研究[J]. 磁性材料及器件, 2003, 34(5): 15 - 18.
- [27] Anwar Z, Azhar Khan M, Mahmood A, et al. Tb,Bi<sub>1-x</sub>FeO<sub>3</sub> Nanoparticulate Multiferroics Fabricated by Micro-Emulsion Technique: Structural Elucidation and Magnetic Behavior Evaluation[J]. J Magn Magn Mater, 2014, 355: 169-172.
- [28] Huang Jing, Tan Guoqiang, Yang Wei, et al. Microwave Hydrothermal Synthesis of BiFeO<sub>3</sub>: Impact of Different Surfactants on the Morphology and Photocatalytic Properties[J]. Mater Sci Semicond Process, 2014, 25: 84 - 88.
- [29] Wang Zhi, Zhu Junyu, Xu Wenfei, et al. Microwave Hydrothermal Synthesis of Perovskite BiFeO<sub>3</sub> Nanoparticles: An Insight into the Phase Purity During the Microwave Heating Process[J]. Mater Chem Phys, 2012, 135(2/3): 330 - 333.
- [30] Zheng Yuqin, Tan Guoqiang, Miao Hongyan, et al. Self-assembly Growth of BiFeO<sub>3</sub> Powders Prepared by Microwave-Hydrothermal Method[J]. Mater Lett, 2011, 65(7): 1137 - 1140.
- [31] Zhu Xinhua, Hang Qiming, Xing Zhibiao, et al. Microwave Hydrothermal Synthesis, Structural Characterization, and Visible-Light Photocatalytic Activities of Single-crystalline Bismuth Ferric Nanocrystals[J]. J Am Ceram Soc, 2011: 94(8): 2688 - 2693.
- [32] Rusevova K, Köferstein R, Rosell M, et al. LaFeO<sub>3</sub> and BiFeO<sub>3</sub> Perovskites as Nanocatalysts for Contaminant Degradation in Heterogeneous Fenton-Like Reactions[J]. Chem Eng J, 2014, 239: 322 - 331.
- [33] Rojas-George G, Silva J, Castañeda R, et al. Modifications in the Rhombohedral Degree of Distortion and Magnetic Properties of Ba-doped BiFeO<sub>3</sub> as a Function of Synthesis Methodology[J]. Mater Chem Phys, 2014, 146(1/2): 73 - 81.
- [34] Soltani T, Entezari M H. Solar Photocatalytic Degradation of RB5 by Ferrite Bismuth Nanoparticles Synthesized via Ultrasound[J]. Ultrason Sonochem, 2013, 20(5): 1245 - 1253.
- [35] 肖瑞娟, 杨若琳, 边小兵, 等. 聚乙二醇辅助水热合成铁酸铋粉体及其光催化性能[J]. 陕西师范大学学报: 自然科学版, 2013, 41(2): 39 - 43.
- [36] 县涛, 杨华, 戴剑锋, 等. 粒径可控的纳米铁酸铋的制备及其光催化性能[J]. 催化学报, 2011, 32(4): 618 - 623.
- [37] An Junjian, Zhu Lihua, Zhang Yingying, et al. Efficient Visible Light Photo-Fenton-Like Degradation of Organic Pollutants Using in Situ Surface-Modified BiFeO<sub>3</sub> as a Catalyst[J]. J Environ Sci, 2013, 25(6): 1213 - 1225.
- [38] Guo Renqing, Fang Liang, Dong Wen, et al. Enhanced Photocatalytic Activity and Ferromagnetism in Gd Doped BiFeO<sub>3</sub> Nanoparticles[J]. J Phys Chem C, 2010, 114(49): 21390 - 21396.
- [39] 王岩玲, 王俊恩. 铁酸铋的水热合成及其光催化性能[J]. 合成化学, 2009, 17(6): 741-743.
- [40] 陈婷立. 纳米铁酸铋(ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)的制备及其性能的研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2012.
- [41] Wang Xiong, Lin Ying, Ding Xifeng, et al. Enhanced Visible-light-response Photocatalytic Activity of Bismuth Ferrite Nanoparticles[J]. J Alloys Compd, 2011, 509(23): 6585 - 6588.
- [42] Su Minhua, He Chun, Sharma V K, et al. Mesoporous Zinc Ferrite: Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Visible Light[J]. J Hazard Mater, 2012, 211/212: 95 - 103.
- [43] 尤特, 唐运平. Photo-Fenton技术处理难降解有机废水的研究进展[J]. 天津工业大学学报, 2010, 29(4): 68 - 73.
- [44] Kušić H, Koprivanac N, Božić A L, et al. Photo-assisted Fenton Type Processes for the Degradation

- of Phenol : A Kinetic Study[J]. J Hazard Mater , 2006 , 136(3) : 632 - 644.
- [ 45 ] Maciel R , Sant'Anna G L , Jr , Dezotti M. Phenol Removal from High Salinity Effluents Using Fenton's Reagent and Photo-Fenton Reactions[J]. Chemosphere , 2004 , 57(7) : 711 - 719.
- [ 46 ] Xie Yibing , Li Xiangzhong. Degradation of Bisphenol A in Aqueous Solution by  $H_2O_2$ -Assisted Photoelectrocatalytic Oxidation[J]. J Hazard Mater , 2006 , 138(3) : 526 - 533.
- [ 47 ] Burbano A A , Dionysiou D D , Suidan M T , et al. Oxidation Kinetics and Effect of pH on the Degradation of MTBE with Fenton Reagent[J]. Water Res , 2005 , 39(1) : 107 - 118.
- [ 48 ] 刘亚子 , 何宇翔 , 杨绍贵 , 等.  $BiFeO_3$ 可见光催化降解甲基紫[J]. 化工环保 , 2013 , 33(6) : 556 - 559.
- (编辑 魏京华)

## · 专利文摘 ·

### 一种含有束缚单电子氧空位的金属离子嫁接的 $TiO_2$ 高效光催化剂的制备方法

该专利涉及一种含有束缚单电子氧空位的金属离子嫁接的 $TiO_2$ 高效光催化剂的制备方法。以纳米管钛酸于400~600 ℃下煅烧2~4 h所得锐钛矿二氧化钛为前驱物,将锐钛矿二氧化钛分散于去离子水中,加入金属盐或该金属盐的水溶液,使二氧化钛和金属元素的质量比为100 (0.025~0.300),用酸调节溶液pH为1~2,于85~95 ℃热处理1.0~1.5 h,经后处理即得目标产物。该光催化剂可被可见光激发,可用于气相降解(如丙烯),对于染料亚甲基蓝的降解也表现出了一定的光催化性能。/CN 104162427 A, 2014-11-26

### 一种利用高效优势菌结合MBR工艺处理印染废水的方法

该专利涉及一种利用高效优势菌结合MBR工艺处理印染废水的方法。包括如下步骤:1)将枯草芽孢杆菌AS1.338、蜡样芽孢杆菌AS1.126、阴沟肠杆菌AS1.181、珊瑚色诺卡氏菌AS4.1037及白腐菌triim3.15151五株菌混合成复配菌液,向复配菌液中加入质量分数为0.1%~2.0%的菌体吸附剂;2)将经化学絮凝后的印染废水连续送入投加了复配菌液的水解池中,停留12~24 h,然后再连续送入投加了复配菌液的好氧池中,停留2~24 h;复配菌液首次投加量为处理装置有效容积的0.5%~20.0%,控制废水pH为4.0~9.0,温度为20~40 ℃,好氧池曝气量与进水量体积比为(10~25) : 1;3)好氧处理后的废水经中空纤维微滤膜组件后连续排放。该专

利具有成本低、无毒性、无污染、效率高、易实现等优点。/CN 104193072 A, 2014-12-10

### 一种高浓度难生物降解焦化废水生化处理工艺

该专利涉及一种高浓度难生物降解焦化废水生化处理工艺。采用上流式厌氧污泥床反应器、缺氧载体流化床生物膜反应器、两级好氧载体流化床生物膜反应器组合工艺,解决了高浓度焦化废水难处理的问题。该专利运行成本低,生化效率高,能够有效降低高COD、高氨氮浓度的焦化废水中COD、氨氮和酚等污染物的浓度,使出水达标排放,且不易造成二次污染,适合推广应用。/CN 104193004 A, 2014-12-10

### 改性纳米二氧化钛光催化剂的制备方法和应用

该专利涉及一种改性纳米二氧化钛光催化剂的制备方法和应用。制备方法如下:1)在装有 $CCl_4$ 的反应器中加入纳米 $TiO_2$ 粉体,80 ℃下加入 $PCl_3$ 的 $CCl_4$ 溶液,90 ℃反应2~4 h,去除 $CCl_4$ 得到粉体;2)制备4-磺酸钠基苯基烷基磺酸钠;3)制备4-磺酸钠基苯基溴代烷基磺酸钠;4)将处理后的金属镁加入盛有无水乙醚的反应器中,加入4-磺酸钠基苯基溴代烷基磺酸钠,至镁全部反应,加入双(1,3-二苯基膦)丙基二氯化镍和粉体,回流15~20 h,处理即得催化剂。该催化剂降解高浓度苯系污染物后,经分离回收,仍具有较高的催化活性,重复使用7次后,反应8.0 h对高浓度、难降解苯系物的降解率仍可达100%。/CN 104128208 A, 2014-11-05